



## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

|  |           |   |
|--|-----------|---|
| <b>(51) International Patent Classification <sup>5</sup> :</b><br><br>C09K 5/04  | <b>A1</b> | <b>(11) International Publication Number:</b> WO 90/12849<br><br><b>(43) International Publication Date:</b> 1 November 1990 (01.11.90)   |
| <b>(21) International Application Number:</b> PCT/US90/02069<br><b>(22) International Filing Date:</b> 17 April 1990 (17.04.90)<br><br><b>(30) Priority data:</b><br>343,087                      25 April 1989 (25.04.89)                      US<br><br><b>(71) Applicant:</b> THE LUBRIZOL CORPORATION [US/US];<br>29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092 (US).<br><br><b>(72) Inventor:</b> JOLLEY, Scott, Ted ; 7094 Victoria Drive, Men-<br>tor, OH 44060 (US).<br><br><b>(74) Agents:</b> FRANKS, Robert, A. et al.; The Lubrizol Corpora-<br>tion, 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092<br>(US). |           | <b>(81) Designated States:</b> AT (European patent), AU, BE (Euro-<br>+ pean patent), BR, CH (European patent), DE (European<br>patent), DK (European patent), ES (European patent),<br>FI, FR (European patent), GB (European patent), IT<br>(European patent), JP, LU (European patent), NL (Eu-<br>ropean patent), NO, SE (European patent).<br><br><b>Published</b><br><i>With international search report.</i> |
| <b>(54) Title:</b> LIQUID COMPOSITIONS CONTAINING CARBOXYLIC ESTERS<br><br><b>(57) Abstract</b><br><br>A liquid composition is described which comprises (A) a major amount of at least one fluorine containing hydrocarbon containing one or two carbon atoms; and (B) a minor amount of at least one soluble organic lubricant comprising at least one carboxylic ester of a polyhydroxy compound containing at least 2 hydroxy groups and characterized by the general formula $R[OC(O)R^1]_n$ .  |           |   |

## ⑫ 公表特許公報(A)

平3-505602

⑬ 公表 平成3年(1991)12月5日

⑭ Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 審査請求 未請求  
 C 10 M 105/38 8217-4H 予備審査請求 未請求  
 C 09 K 5/04 8930-4H  
 C 10 M 105/62  
 // C 10 N 40:30 部門(区分) 3(3)

(全 11 頁)

⑮ 発明の名称 カルボン酸エステルを含有する液状組成物

⑯ 特 願 平2-506490

⑰ 翻訳文提出日 平2(1990)12月25日

⑱ 出 願 平2(1990)4月17日

⑲ 国際出願 PCT/US90/02069

⑳ 国際公開番号 WO90/12849

㉑ 国際公開日 平2(1990)11月1日

優先権主張 ㉒ 1989年4月25日 ㉓ 米国(US) ㉔ 343,087

㉕ 発 明 者 ジョリー, スコット, テッド アメリカ合衆国 オハイオ 44060 メンター, ビクトリア ドライブ 7094

㉖ 出 願 人 ザ ルブリゾル コーポレイション アメリカ合衆国 オハイオ 44092 ウィクリフ, レークランド ブールバード 29400

㉗ 代 理 人 弁理士 山本 秀策

㉘ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特許), FI, FR(広域特許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), NO, SE(広域特許)

## 請求の範囲

1. 以下の(A)および(B)を含有する液状組成物:

(A) 主要量の少なくとも1種のフッ素含有炭化水素であって、該炭化水素は、1個または2個の炭素原子を含有する; および

(B) 少量の少なくとも1種の溶解性有機潤滑剤であって、該有機潤滑剤は、少なくとも2個の水酸基を含む多価ヒドロキシ化合物のカルボン酸エステルの少なくとも1種を含有し、そして該カルボン酸エステルは、以下の一般式により特徴づけられる:



ここで、Rはヒドロカルビル基、各R<sup>1</sup>は、独立して、水素、直鎖の低級ヒドロカルビル基、分枝鎖のヒドロカルビル基、または8個〜約22個の炭素原子を含有する直鎖のヒドロカルビル基(但し、少なくとも1個のR<sup>1</sup>基は、水素、低級の直鎖ヒドロカルビル基または分枝鎖ヒドロカルビル基である)、またはカルボン酸含有のヒドロカルビル基またはカルボン酸エステル含有のヒドロカルビル基であり、そしてnは少なくとも2である。

2. 請求項1の液状組成物であって、前記フッ素含有炭化水素(A)中では、フッ素が唯一のハロゲンである。

3. 請求項1の液状組成物であって、前記フッ素含有炭化水素(A)は、1,1,1,2-テトラフルオロエタンである。

4. 約70重量%〜約99重量%の前記フッ素含有炭化水素(A)、および約1重量%〜約30重量%の前記溶解性有機潤滑剤(B)を含有する請求項1の液状組成物。

5. 請求項1の液状組成物であって、式1のR<sup>1</sup>は、約4個〜約20個の炭素原子を含有する分枝鎖のヒドロカルビル基である。

6. 請求項1の液状組成物であって、式1のnは、2〜約10の整数である。

7. 請求項6の液状組成物であって、(B)は、オキシアルキレン基を含有する多価ヒドロキシ化合物から誘導される。

8. 請求項6の液状組成物であって、(B)は、少なくとも2個の水酸基を含有するアルカノールアミンである多価ヒドロキシ化合物から誘導される。

9. アルキレンオキシド化合物を含有しない請求項1の液状組成物。

10. 以下の(A)および(B)を含有する液状組成物:

(A) 約70重量%〜約99重量%の少なくとも1種のフッ素含有炭化水素であって、該炭化水素は1個または2個の炭素原子を含有し、ここで、フッ素は、唯一存在するハロゲンである; および

(B) 約1重量%〜約30重量%の少なくとも1種の溶解性有機潤滑剤であって、該有機潤滑剤は、少なくとも2個の水酸基を含む多価ヒドロキシ化合物のカルボン酸エステルの少なくとも1種を含有し、そして該カルボン酸エステルは、以下の

一般式により特徴づけられる:



ここで、Rはヒドロカルビル基、各R<sup>1</sup>は、独立して、水素、直鎖の低級ヒドロカルビル基、分枝鎖のヒドロカルビル基、または8個〜約18個の炭素原子を含有する直鎖のヒドロカルビル基（但し、少なくとも1個のR<sup>1</sup>基は、水素、低級の直鎖ヒドロカルビル基または分枝鎖ヒドロカルビル基である）であり、そしてnは少なくとも2である。

11. 請求項10の液状組成物であって、前記フッ素含有炭化水素(A)は、1,1,1,2-テトラフルオロエタンである。

12. 請求項10の液状組成物であって、R<sup>1</sup>は、4個〜約20個の炭素原子を含有する分枝鎖のアルキル基である。

13. 請求項10の液状組成物であって、nは3〜約10の整数である。

14. 請求項10の液状組成物であって、Rは、少なくとも1個の窒素原子または酸素原子を含有するヒドロカルビル基である。

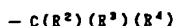
15. 請求項10の液状組成物であって、(B)は、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールまたはトリペンタエリスリトールのカルボン酸エステルである。

16. 請求項10の液状組成物であって、(B)は、少なくとも3個の水酸基を含有するアルカノールアミンのカルボン酸エス

14個の炭素原子を含有する分枝鎖のアルキル基である。

21. 請求項18の液状組成物であって、R<sup>1</sup>基の少なくとも1個は、水素、またはメチル基またはエチル基であり、残りのR<sup>1</sup>基は、5個〜約20個の炭素原子を含有する分枝鎖のアルキル基である。

22. 請求項18の液状組成物であって、前記分枝鎖のアルキル基は、以下の構造により特徴づけられる:



ここで、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、アルキル基であり、そして該アルキル基の少なくとも1個は、2個またはそれ以上の炭素原子を含有する。

23. 請求項22の液状組成物であって、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はメチル基である。

24. 請求項18の液状組成物であって、前記多価ヒドロキシ化合物は、3個〜6個の水酸基を含有するアルカノールアミンである。

25. 請求項18の液状組成物であって、前記多価ヒドロキシ化合物は、モノーまたはジペンタエリスリトールである。

26. アルキレンオキシド化合物を含有しない請求項18の液状組成物。

テルである。

17. アルキレンオキシド化合物を含有しない請求項10の液状組成物。

18. 以下の(A)および(B)を含有する液状組成物:

(A)約10重量%〜約99重量%の1,1,1,2-テトラフルオロエタン; および

(B)約1重量%〜約30重量%の少なくとも1種の溶解性有機潤滑剤であって、該有機潤滑剤は、3個〜約10個の水酸基を含む多価ヒドロキシ化合物のカルボン酸エステルの少なくとも1種を含有し、そして該カルボン酸エステルは、以下の一般式により特徴づけられる:



ここで、Rはヒドロカルビル基、各R<sup>1</sup>は、水素、独立して、1個〜約5個の炭素原子を含有する直鎖のアルキル基、約5個〜約20個の炭素原子を含有する分枝鎖のアルキル基、または8個〜約12個の炭素原子を含有する直鎖のアルキル基（但し、少なくとも1個のR<sup>1</sup>は、水素、1個〜約5個の炭素原子を含有する直鎖のアルキル基、または約5個〜約20個の炭素原子を含有する分枝鎖のアルキル基である）、そしてnは3〜約10の整数である。

19. 請求項18の液状組成物であって、各R<sup>1</sup>は、独立して、メチル基またはエチル基である。

20. 請求項18の液状組成物であって、各R<sup>1</sup>は、約5個〜約

#### 明細書

#### 発明の名称

カルボン酸エステルを含有する液状組成物

#### 発明の分野

本発明は、主要量の少なくとも1種のフッ素含有炭化水素、および少量の少なくとも1種の潤滑剤を含有する液状組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、冷却液体として有用な液状組成物に関する。

#### 発明の背景

クロロフルオロカーボンは、一般に、工業では、CFCと呼ばれ、エーロゾルでの推進薬として広く用いられている。しかし、環境学者がこの試薬の使用を減らすように要求しているために、エーロゾルでのこの試薬の使用は、最近では減少している。もし、この試薬の使用を低減しないと、成層圏のオゾン層に対するCFCの有害な影響のために、CFCの使用を全面的に禁止しなければならない。CFCはまた、冷却剤、発泡剤および特定溶媒として、独特の特性の組合せを有するために、エレクトロニクス工業や宇宙航空工業にも用いられている。これらの目的のために利用されているCFCの例には、クロロトリフルオロメタンであるCFC-11、ジクロロジフルオロメタンであるCFC-12、および1,2,2-トリフルオロ-1,1,2-トリクロロエタンであるCFC-113が包含される。

1976年以来、エーロゾル工業が、CFCの使用を削減するように、もしそうしないと、CFCの使用を排除するとの圧力を受け

始めたとき、エーロゾル工業では、CFC推進薬に代えて、炭化水素推進薬を用いる方向で継続的な動きが進められた。ブタンのような炭化水素は、容易に入手可能であり、安価であって、かつ最終生成物の特性は、一般に、推進薬を置き換えたことによる影響を受けない。しかしながら、CFC冷却剤や発泡剤の安全な代替物を見いだすことの問題点を解決することは、いっそう困難となっている。完全にハロゲン化された炭化水素の代わりとして、いくつかの代替物の候補が提案されている。これらには、少なくとも数個の水素原子を含有するハロゲン化炭化水素が包含される。このような炭化水素には、例えば、ジフルオロクロロメタンであるHCFC-22、1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタンであるHCFC-123、1,1,1,2-テトラフルオロエタンであるHFC-134a、および1,1-ジクロロ-1-フルオロエタンであるHCFC-141bがある。

これらの提案された代替物がオゾンを増加させる可能性は、以前用いられていたCFCがオゾンを増加させる可能性より著しく低い。オゾンを増加させる可能性とは、大気中にて、物質がオゾン層を破壊する能力の相対的な割合である。それは、塩素（これは、オゾン分子を攻撃する原子である）の重量パーセントと、大気中でのその寿命との組合せである。HCFC-22およびHFC-134aは、一般に、冷却剤に適用する際の候補として推奨されている。HFC-134aは、そのオゾンを増加させる可能性がゼロであると報告されているために、特に魅力的である。

テトラフルオロエタンおよびポリオキシアルキレングリコールを含有する組成物は、米国特許第4,755,316号で述べられている。この組成物は、冷却系に有用である。冷却油は、米国特許第4,248,726号および第4,267,064号に記述されている。この油は、ポリグリコールと、0.1%~10%のグリシジルエーテルタイプのエポキシ化合物またはエポキシ化脂肪酸モノエステルと、必要に応じて、エポキシ化植物油との混合物から構成される。この潤滑油は、ハロゲン含有冷却剤（例えば、フレオン(Freon)11、12、13、22、113、114、500および502（これらは、デュポン社から市販されている）、特に、フレオン12または22）を用いる冷却装置に、有用であると述べられている。

米国特許第4,431,557号は、フッ素および塩素含有の冷却剤、炭化水素油、およびアルキレンオキッド添加化合物（これは、冷却剤の存在下にて、油の耐熱性を向上させる）から構成される流体組成物を記述している。炭化水素油の例には、鉱油、アルキルベンゼン油、二塩基酸エステル油、ポリグリコールなどが含まれる。この組成物は、負荷支持添加剤を含む他の添加剤（例えば、リン含有酸エステル、リン酸エステルなど）を含有し得る。フルオロカーボン冷却剤の例には、R-11、R-12、R-113、R-114、R-500などが包含される。

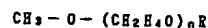
米国特許第4,428,854号は、冷却系で用いるための吸収性冷却剤組成物を記述している。この組成物は、1,1,1,2-テトラフルオロエタン、およびこのエタンを溶解し得る有機溶媒を

ある代替物質が冷却剤として有用であるためには、それは、圧縮器で用いられる潤滑剤と相溶性でなければならない。CFC-12のような現在用いられている冷却剤は、空気調和装置の圧縮器での潤滑剤として利用される鉱物性潤滑油と容易に相溶する。しかしながら、上記の冷却剤の候補は、現在使用されている冷却剤とは異なる溶解特性を有する。例えば、鉱物性の潤滑油は、HFC-134aと非相溶性（すなわち、非溶解性）である。このような非相溶性のために、冷却装置および空気調和装置（これには、自動車用の空気調和装置、家庭用の空気調和装置および工業用の空気調和装置が包含される）を含む圧縮タイプの冷却設備にて、圧縮器の寿命が不十分となる。この問題は、自動車の空気調和装置の系では、圧縮器が別に潤滑されないもので、そして冷却剤と潤滑剤との混合物が系全体にわたって循環しているので、特に明らかである。

望ましい冷却液体として機能するために、冷却剤と潤滑剤との混合物は、広い温度範囲（例えば、約0℃~80℃以上）にわたって、相溶性でありかつ安定でなければならない。この潤滑剤は、-40℃~80℃の温度範囲にわたって、約5%~15%の濃度で、冷却剤に溶解性であることが、一般に、望ましい。これらの温度は、一般に、自動車の空気調和圧縮器の作動温度に相当する。この冷却液体は、熱安定性に加えて、高温でも保持されるような適当な粘度特性を有していなければならない。また、この冷却液体は、圧縮器のシールとして用いられる物質に対し、有害な影響を及ぼすべきではない。

含有する。開示の溶媒には、有機アミド、アセトニトリル、N-メチルピロロール、N-メチルピロリジン、N-メチル-2-ピロリドン、ニトロメタン、種々のジオキサン誘導体、グリコールエーテル、ギ酸ブチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、アセトン、メチルエチルケトン、他のケトンおよびアルデヒド、トリエチルリン酸トリアミド、リン酸トリエチレン、リン酸トリエチルなどがある。

(a)ハロゲン化炭化水素冷却剤、(b)ポリエチレングリコールメチルエーテルの液状吸収剤、および(c)少なくとも1種の安定化剤を含有する安定化された吸収剤組成物は、米国特許第4,454,052号に記述されている。安定化剤の例には、リン酸エステル、エポキシ化合物および有機スズ化合物が包含される。このポリエチレングリコールメチルエーテルタイプの化合物は、以下の一般式を有する：



ここで、nは、1~6の整数であり、そしてRは、H、CH<sub>3</sub>-またはCH<sub>3</sub>CO-である。

1,1-ジフルオロメタン、1,1,1,2-テトラフルオロエタンなどを含めた種々のハロゲン化炭化水素が、記述されている。

米国特許第4,559,154号は、作動流体を利用した吸収熱ポンプ、3個~5個の炭素原子を有する飽和フルオロヒドロカーボンまたはフルオロヒドロカーボンエーテルに関する。この

ようなフルオロヒドロカーボンと共に用いて有用であると述べられている溶液には、テトラグリム(tetraglyme)のようなエーテル、アミド(これは、N-アルキルピロリドンのようなラクタム、スルホンアミドおよび環状尿素を含めた尿素であり得る)が包含される。

#### 発明の要旨

以下の(A)および(B)を含有する液状組成物が記述されている:

(A)主要量の少なくとも1種のフッ素含有炭化水素であって、この炭化水素は1個または2個の炭素原子を含有する; および

(B)少量の少なくとも1種の溶解性有機潤滑剤であって、この有機潤滑剤は、少なくとも2個の水酸基を含む多価ヒドロキシ化合物のカルボン酸エステルの少なくとも1種を含有し、このカルボン酸エステルは、以下の一般式により特徴づけられる:



ここで、Rはヒドロカルビル基、各R'は、独立して、水素、直鎖の低級ヒドロカルビル基、分枝鎖のヒドロカルビル基、または8個〜約22個の炭素原子を含有する直鎖ヒドロカルビル基(但し、少なくとも1個のR'基は、水素、低級の直鎖ヒドロカルビル基または分枝鎖ヒドロカルビル基である)、またはカルボン酸含有のヒドロカルビル基またはカルボン酸エ

例には、メチル、エチル、オクチル、デシル、オクタデシル、シクロヘキシルなどが包含される;

(2)置換された炭化水素基、すなわち、これらの基は、非炭化水素置換基を有する。この非炭化水素置換基は、本発明の文脈内では、主として基の炭化水素的性質を変化させない。適当な置換基は、当業者に知られている。例には、ハロ、ヒドロキシ、アルコキシなどがある;

(3)ヘテロ基、すなわち、本発明の文脈内では、主として炭化水素的性質を有しながら、鎖または環の中に存在する炭素以外の原子を有するが、その他は炭素原子で構成されている基である。適当なヘテロ原子は当業者に明らかであり、例えば、窒素、酸素およびイオウを包含する。

一般に、このヒドロカルビル基では、各10個の炭素原子に対し、約3個を越えない置換基またはヘテロ原子、好ましくは、1個を越えない置換基またはヘテロ原子が存在する。

「アルキル」、「アルキレン」などのような用語は、ヒドロカルビルおよびヒドロカルビレンに関する上記の用語と類似した意味を有する。

用語「炭化水素ベースの」もまた同じ意味を有し、そして極性基に直接結合した炭素原子を有する分子基に言及される時、用語「ヒドロカルビル」と交換可能に用いられ得る。

ここで用いられる用語「低級の」は、ヒドロカルビル、ヒドロカルビレン、アルキレン、アルキル、アルケニル、アルコキシなどのような用語に関連して、全体で7個までの炭素

ステル含有のヒドロカルビル基であり、そしてnは少なくとも2である。

フッ素含有炭化水素がまた他のハロゲン(例えば、塩素)を含有するような液状組成物もまた、ここで記述されている。この液状組成物は、冷却装置および空気調和装置(これには、自動車用の空気調和装置、家庭用の空気調和装置および工業用の空気調和装置が包含される)にて、冷却液体として特に有用である。

#### 好ましい実施態様の詳細な説明

この明細書および請求の範囲全体を通じて、他に明らかに指示がなければ、全ての部およびパーセントは重量基準であり、温度は摂氏であり、そして圧力は、大気圧またはそれに近い。

この明細書および添付の請求の範囲で用いられるように、用語「ヒドロカルビル」および「ヒドロカルビレン」は、本発明の文脈内で、極性基に直接結合した炭素原子を有しそして炭化水素的性質または主として炭化水素的な性質を有する基を示す。このような基には、以下が包含される:

(1)炭化水素基、すなわち、脂肪族基(例えば、アルキルまたはアルケニル)、脂環族基(例えば、シクロアルキルまたはシクロアルケニル)などだけでなく、環状基。ここで、この環は、分子の他の部分により、完成されている(すなわち、いずれの2つの指示された置換基も、一緒になって、脂環族基を形成し得る)。このような基は当業者に周知である。

原子を含有するような基を記述するべく意図されている。

化合物または成分が、ここで「溶解性」であると示される時、この化合物または成分は、フッ素含有炭化水素および潤滑剤を含有する本発明の液状組成物に溶解性である。例えば、化合物または成分は、たとえそれがフッ素含有炭化水素自体には不溶であっても、この液状組成物に溶解性である限り、「溶解性」であると考えられる。

#### (A)フッ素含有炭化水素

本発明の液状組成物は、少なくとも1種のフッ素含有炭化水素を主要量で含有する。すなわち、このフッ素含有炭化水素は、少なくとも1個のC-F結合およびC-F結合を含有する。これら2つの必須タイプの結合に加えて、この炭化水素はまた、他の炭素-ハロゲン結合(例えば、C-Cl結合)を含有し得る。本発明の液状組成物は、主として、冷却剤としての使用が意図されているので、このフッ素含有炭化水素は、好ましくは、1個または2個の炭素原子、さらに好ましくは、2個の炭素原子を含有する。

この上で述べたように、本発明の液状組成物で有用なフッ素含有炭化水素は、塩素のような他のハロゲンを含有し得る。しかしながら、好ましい1実施態様では、この炭化水素は、炭素、水素およびフッ素だけを含有する。炭素、水素およびフッ素だけを含有するこれらの化合物は、フルオロヒドロカーボンとここで呼ばれる。フッ素および水素に加えて塩素を含有する炭化水素は、クロロフルオロヒドロカーボンと呼ば

れる。本発明の組成物中で有用なフッ素含有炭化水素は、推進剤、冷却剤および発泡剤として用いられている完全にハロゲン化された炭化水素（例えば、CFC-11、CFC-12およびCFC-113；これらは、「発明の背景」に記述されている）とは区別される。

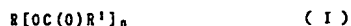
本発明の液状組成物中で有用なフッ素含有炭化水素の特定例、報告されたそれらのオゾン減少可能性は、以下の表 I に示される：

| 表 I       |                                   |       |
|-----------|-----------------------------------|-------|
| 化合物の名称    | 式                                 | ODP*  |
| HCFC-22   | $\text{CHClF}_2$                  | 0.05  |
| HCFC-123  | $\text{CHCl}_2\text{CF}_3$        | <0.05 |
| HCFC-141b | $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ | <0.05 |
| HFC-134a  | $\text{CH}_2\text{FCF}_3$         | 0     |

\* プロセス工学 (pp. 33~34, 1988年7月) で報告されているオゾン減少可能性

本発明の液状組成物中で有用な他のフッ素含有炭化水素の例には、トリフルオロメタン (HFC-23)、1,1,1-トリフルオロエタン (HFC-143a)、1,1-ジフルオロエタン (HFC-152a)、2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HCFC-124)、1-クロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン (HCFC-124a)、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HCFC-142b)、および1,1,2,2-テトラフル

これは、以下の一般式により特徴づけられる：



ここで、Rはヒドロカルビル基、各R<sup>1</sup>は、独立して、水素、直鎖の低級ヒドロカルビル基、分枝鎖のヒドロカルビル基、または約8個〜約22個の炭素原子を含有する直鎖ヒドロカルビル基（但し、少なくとも1個のR<sup>1</sup>基は、水素、低級の直鎖ヒドロカルビル基または分枝鎖ヒドロカルビル基である）、またはカルボン酸含有のヒドロカルビル基またはカルボン酸エステル含有のヒドロカルビル基であり、そしてnは少なくとも2である。

本発明の液状組成物中で成分(B)として用いられるカルボン酸エステル潤滑剤は、1種またはそれ以上のカルボン酸（または、それらの低級エステル（例えば、メチルエステル、エチルエステルなど））と、少なくとも2個の水酸基を含有する多価ヒドロキシ化合物との反応生成物である。この多価ヒドロキシ化合物は、以下の一般式で表され得る：



ここで、Rはヒドロカルビル基であり、そしてnは少なくとも2である。

このヒドロカルビル基は、4個〜約20個またはそれ以上の

オロエタン (HFC-134) が包含される。冷却剤の技術分野では、このフルオロヒドロカーボンは、しばしば、上の文字に代えて、接頭辞「R」で単に表されるにすぎない。例えば、HFC-23はR-23、HCFC-124はR-124などである。

一般に、冷却剤として有用なフッ素含有炭化水素は、大気圧下にて、比較的低温（例えば、30℃以下）で沸騰するフルオロメタンおよびフルオロエタンである。フッ素含有炭化水素の混合物は用いられ得、混合物中の各フルオロヒドロカーボンの量は、所望に応じて変えられ得る。(A)として有用なフルオロヒドロカーボン混合物の例には、142(b)/22；134(a)/23；22/124/152(a)などが包含される。有用なフルオロカーボン冷却剤は、低温および低圧（例えば、室温および大気圧）にて、蒸発し熱を吸収することにより、そして高温および高圧にて、凝縮すると熱を放出することにより、冷却系で熱を移動させるのに役立つ。

本発明の液状組成物は、主要量のフッ素含有炭化水素を含有する。さらに一般的には、この液状組成物は、約50重量%〜約99重量%のフッ素含有炭化水素を含有する。他の実施態様では、この液状組成物は、約70重量%〜約99重量%のフッ素含有炭化水素を含有する。

#### (B) 溶解性の有機潤滑剤：

上記のフッ素含有炭化水素に加えて、本発明の液状組成物はまた、少なくとも2個の水酸基を含む多価ヒドロキシ化合物の少なくとも1種のカルボン酸エステルを少量で含有し、

炭素原子を含有し得、このヒドロカルビル基はまた、1個またはそれ以上の窒素原子および／または酸素原子を含有し得る。この多価ヒドロキシ化合物は、一般に、約2個〜約10個の水酸基を含有し、さらに好ましくは、約3個〜約10個の水酸基を含有する。この多価ヒドロキシ化合物は、1個またはそれ以上のオキシアルキレン基を含有し得、それゆえ、この多価ヒドロキシ化合物は、ポリエーテルポリオールのような化合物を包含する。カルボン酸エステルを形成するために用いられる多価ヒドロキシ化合物中に含有される炭素原子数および水酸基数は、広範囲に変えられ得る。この多価ヒドロキシ化合物を用いて生成するカルボン酸エステルは、フッ素含有炭化水素(A)に溶解性であることだけが必要である。

カルボン酸エステル (I) を調製する際に用いられる多価ヒドロキシ化合物はまた、1個またはそれ以上の窒素原子を含有し得る。例えば、この多価ヒドロキシ化合物は、3個〜6個の水酸基を含有するアルカノールアミンであり得る。好ましい1実施態様では、この多価ヒドロキシ化合物は、少なくとも2個の水酸基（さらに好ましくは、少なくとも3個の水酸基）を含有するアルカノールアミンである。

本発明で有用な多価ヒドロキシ化合物の特定例には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、ネオペンチルグリコール、1,2-、1,3-および1,4-ブタンジオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエ

リスリトール、トリペンタエリスリトール、トリグリセロール、トリメチロールプロパン、ソルビトール、ヘキサグリセロール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールなどが包含される。上の多価ヒドロキシ化合物のいずれかの混合物は、利用され得る。

本発明の液状組成物中で有用なカルボン酸エステルを調製する際に利用されるカルボン酸は、以下の一般式により特徴づけられ得る：



ここで、 $R^1$ は、(a)水素、(b)直鎖の低級ヒドロカルビル基、(c)分枝鎖のヒドロカルビル基、または(d)(b)および(c)の1種または両方と、約8個〜約22個の炭素原子を含有する直鎖のヒドロカルビル基との混合物、または(e)カルボン酸またはカルボン酸エステルを含有するヒドロカルビルである。他に述べられていなければ、式Iのエステル中の少なくとも1個の $R^1$ 基は、低級の直鎖ヒドロカルビル基または分枝鎖ヒドロカルビル基を含有しなければならない。この直鎖の低級ヒドロカルビル基( $R^1$ )は、1個〜約7個の炭素原子を含有し、好ましい実施態様では、1個〜約5個の炭素原子を含有する。この分枝鎖のヒドロカルビル基は、ある数の炭素原子を含有し得、一般に、4個〜約20個の炭素原子を含有する。好ましい1実施態様では、この分枝鎖の炭化水素基は、5個〜20個の炭素原子を含有し、さらに好ましい実施態様では、約5個

は、反応条件および反応物の量が注意深く制御されないと、重合体生成物を形成する傾向にあるからである。モノカルボン酸と、少量のジカルボン酸またはその無水物との混合物は、このエステル(I)を調製する際に有用である。

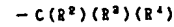
直鎖の低級ヒドロカルビル基を含有するカルボン酸の例には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸およびヘプタン酸が包含される。ヒドロカルビル基が分枝鎖のヒドロカルビル基であるようなカルボン酸の例には、2-エチル-n-酪酸、2-ヘキシルデカン酸、イソステアリン酸、2-メチルヘキサン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、ネオヘプタン酸、ネオデカン酸、および分枝鎖カルボン酸の市販混合物(例えば、エクソン社からNeo 12 14として示されている混合物)が包含される。

このカルボン酸エステルを調製する際に利用され得るカルボン酸の第3のタイプは、8個〜約22個の炭素原子を含む直鎖ヒドロカルビル基を含有する酸である。先に述べたように、これらの高分子量の直鎖酸は、上記の他の酸の1つと組み合わせのみ、利用され得る。高分子量の直鎖酸が、フルオロヒドロカーボンに溶解性でないからである。このような高分子量の直鎖酸の例には、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、ベヘン酸などがある。ジカルボン酸の例には、マレイン酸、コハク酸などが包含される。

他の実施態様では、このカルボン酸エステルを調製するのに利用されるカルボン酸は、主要量のモノカルボン酸と少量

〜約14個の炭素原子を含有する。8個〜約22個の炭素原子を含有する高分子量の直鎖ヒドロカルビル基は、ある実施態様では、8個〜約18個の炭素原子を含有し、さらに好ましい実施態様では、8個〜約14個の炭素原子を含有する。

好ましい1実施態様では、この分枝鎖のヒドロカルビル基は、以下の構造により特徴づけられる：



ここで、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立して、アルキル基であり、このアルキル基の少なくとも1個は、2個またはそれ以上の炭素原子を含有する。このような分枝鎖のアルキル基は、カルボキシ基と結合すると、工業上は、ネオ基と呼ばれ、この酸はネオ酸と呼ばれる。1実施態様では、 $R^2$ および $R^3$ はメチル基であり、そして $R^4$ は、2個またはそれ以上の炭素原子を含有するアルキル基である。

上のヒドロカルビル基( $R^1$ )のいずれかは、1個またはそれ以上のカルボキシ基またはカルボキシエステル基(例えば、 $-COOR^5$ )を含有し得る。ここで、 $R^5$ は、低級アルキル基、ヒドロキシアルキル基またはヒドロキシアルキルオキシ基である。このような置換されたヒドロカルビル基は、例えば、カルボン酸  $R^1COOH$  (III) がジカルボン酸またはジカルボン酸のモノエステルのとき、存在する。しかしながら、一般に、この酸  $R^1COOH$  (III) はモノカルボン酸である。ポリカルボン酸

のジカルボン酸との混合物を含有し得る。ジカルボン酸が存在すると、より高い粘度のエステルが形成される。ジカルボン酸を多く含む混合物を用いるのは、避けるべきである。その生成エステルが多量の重合体エステルを含有し、このような混合物がフルオロヒドロカーボンに不溶となるかも知れないからである。このような混合物の例には、ネオヘプタン酸80部とコハク酸20部との混合物がある。

式Iのカルボン酸エステルは、少なくとも1種のカルボン酸と、少なくとも2個の水酸基を含有する少なくとも1種の多価ヒドロキシ化合物とを反応させることにより、上で述べたように、調製される。カルボン酸とアルコールとの相互作用によるエステルの形成は酸で触媒され、可逆工程である。この工程は、多量のアルコールを使用することにより、または反応中に形成される水を除去することにより、完結するまで進行し得る。低分子量のカルボン酸エステルのエステル交換により、エステルが形成されるなら、この反応は、エステル交換反応の結果として形成される低分子量アルコールを除去することにより、完結され得る。このエステル反応は、有機酸または無機酸のいずれかにより、触媒され得る。無機酸の例には、硫酸および酸性粘土が包含される。種々の有機酸が利用され得、これには、パラトルエンスルホン酸、Amberlyst 15などの酸性樹脂が包含される。有機金属触媒には、例えば、テトライソプロポキシオルトチタン酸塩が包含される。

反応混合物に含有されるカルボン酸および多価ヒドロキシ

化合物の量は、所望の結果に依存して、変えられ得る。この多価ヒドロキシ化合物中に含有されている全ての水酸基をエステル化することが望ましいなら、全ての水酸基と反応するのに十分なカルボン酸を混合物に含有させるべきである。アルコールの混合物が、本発明に従って多価ヒドロキシ化合物と反応するとき、このカルボン酸は、多価ヒドロキシ化合物と連続的に反応し得るか、またはカルボン酸の混合物が調製され得、この混合物が多価ヒドロキシ化合物と反応する。酸の混合物が利用される好ましい1実施態様では、この多価ヒドロキシ化合物は、まず、1個のカルボン酸（一般に、高分子量の分枝鎖または直鎖カルボン酸）と反応され、続いて、直鎖の低級ヒドロカルビルカルボン酸と反応に供される。この明細書および請求の範囲を通じて、このエステルは、多価ヒドロキシ化合物と、上記カルボン酸のいずれかの無水物との反応により、形成され得ることが理解されるべきである。例えば、この多価ヒドロキシ化合物と、酢酸または無水酢酸のいずれかとを反応させることにより、容易にエステルが形成される。

カルボン酸またはその無水物と上記多価ヒドロキシ化合物との反応によるエステルの形成は、反応中に形成される水または低分子量アルコールを除去しつつ、酸または無水物、多価ヒドロキシ化合物および触媒を高温に加熱することにより、行われ得る。一般に、この反応には、約75℃〜約200℃またはそれ以上の温度が充分である。この反応は、水または低

分子量アルコールがもはや形成されなくなると、完結する。このような反応の完結とは、水および低分子量エステルが蒸留によっても除去され得ない時点の意味する。

ある場合には、水酸基の全部がエステル化されているわけではないカルボン酸エステルを調製することが望ましい。このような部分エステルは、上記方法によって、この水酸基の全部をエステル化するには充分でない量の酸を利用することにより、調製され得る。

(以下余白)

以下の実施例は、本発明の液状組成物中で潤滑剤(B)として有用な種々のカルボン酸エステルの調製を例示する。

#### 実施例 1

グリセロール92.1部（1モル）および無水酢酸316.2部の混合物を調製し、還流状態まで加熱する。この反応は発熱的であり、130℃で約4.5時間、還流状態まで続けられる。その後、この反応混合物を、さらに6時間加熱することにより、還流温度で維持する。この反応混合物を、窒素を吹き込みつつ、加熱することによりストリッピングし、そして濾過助剤で濾過する。この濾液は所望のエステルである。

#### 実施例 2

2-エチルヘキサノ酸872部（6.05モル）、グリセロール184部（2モル）およびトルエン200部の混合物を調製し、この混合物を約60℃に加熱しつつ、窒素を吹き込む。この混合物にp-トルエンスルホン酸（5部）を加え、次いで、還流温度まで加熱する。水/トルエンの共沸混合物が、約120℃で留出する。125〜130℃の温度を約8時間維持し、続いて、140℃の温度を2時間維持する。この間、水を除去する。この残留物は所望のエステルである。

#### 実施例 3

トリグリセロール600部（2.5モル）および無水酢酸1428部（14モル）を、反応容器に充填する。この混合物を、窒素雰囲気下にて還流状態まで加熱し、還流温度（125〜130℃）で約9.5時間維持する。この反応混合物を、150℃および15 mm.

Hg.にて窒素でストリッピングする。この残留物を、濾過助剤で濾過する。この濾液は所望のエステルである。

#### 実施例 4

反応容器に、ヘキサグリセロール23部（0.05モル）および無水酢酸43.3部（0.425モル）を充填する。この混合物を還流温度（約139℃）まで加熱し、この温度で全部で約8時間維持する。この反応混合物を窒素でストリッピングし、次いで、15 mm. Hg.で150℃まで真空ストリッピングする。この残留物を濾過助剤で濾過する。この濾液は所望のエステルである。

#### 実施例 5

ソルビトール364部（2モル）、および市販のC<sub>8</sub>直鎖メチルエステル（プロクター・ギャンブル社）340部（2モル）の混合物を調製し、180℃まで加熱する。この混合物は2相系である。パラトルエンスルホン酸（1部）を加え、この混合物を150℃まで加熱する。その時点で反応が始まり、水およびメタノールが発生する。溶液が均一になると、無水酢酸250部（2.5モル）を攪拌しながら加える。この反応混合物を、次いで、150℃でストリッピングし、そして濾過する。この濾液は、ソルビトールの所望のエステルである。

#### 実施例 6

トリメチロールプロパン536部（4モル）、および市販のC<sub>10</sub>直鎖メチルエステル680部（4モル）の混合物を調製し、テトライソプロポキシオルトチナート5部を加える。この混合物を、窒素を吹き込みつつ、200℃まで加熱する。この反



応混合物からメタノールを蒸留する。空素の吹き込みによりメタノールの蒸留が完結すると、反応温度を150℃まで低下させ、ゆっくりした流れの中に、無水酢酸408部(4モル)を加える。トルエン50部を加えると、水の共沸混合物が発生し始める。約75部の水/酢酸混合物を集めたとき、蒸留が終わる。酢酸(50部)を加え、水/酢酸混合物をさらに集める。蒸留によっても水が除去されなくなるまで、加熱しながら酢酸の添加を繰り返す。この残留物を濾過する。この濾液は所望のエステルである。

#### 実施例7

トリメチロールプロパン402部(3モル)、市販の直鎖メチルエステル(これは、約15%のC<sub>12</sub>メチルエステル、および約25%のC<sub>14</sub>メチルエステル(プロクター=ギャンブル社から入手したCE1270)を含有する)660部(3モル)、およびテトライソプロポキシオルトタネートの混合物を調製し、穏やかに空素を吹き込みつつ、200℃まで加熱する。この反応を、この温度で一晩進行させ、16時間でメタノール110部を集める。この反応混合物を150℃まで冷却し、酢酸100部およびトルエン50部を加え、続いて、酢酸260部をさらに添加する。この混合物を、約150℃で数時間加熱すると、所望のエステルが生じる。

#### 実施例8

ペンタエリスリトール408部(3モル)、および実施例7で用いたCE1270メチルエステル660部(3モル)の混合物を、テ

00℃まで上げる。この混合物を、この温度で数日間維持し、そしてストリッピングする。無水酢酸を加えて、残りの水酸基をエステル化する。この生成物を濾過する。この濾液は所望のエステルである。

#### 実施例11

ペンタエリスリトール1088部(8モル)、酸混合物(これは、約55%のC<sub>8</sub>酸、40%のC<sub>10</sub>酸および4%のC<sub>6</sub>酸(「CE 810メチルエステル」;プロクター=ギャンブル社)を含有する)の市販のメチルエステル1360部(8モル)、無水酢酸816部、およびパラトルエンスルホン酸10部の混合物を調製し、還流状態まで加熱する。約500部の揮発性物質を除去する。次いで、水の共沸混合物を蒸留すると、約90部の水が除去される。無水酢酸(700部)を加える。この混合物を、水/酢酸混合物を除去しつつ、攪拌する。もはや水が発生しなくなり遊離の水酸基が残留しなくなる(赤外吸収による)まで、反応を続ける。この反応生成物をストリッピングし濾過する。

#### 実施例12

ジベンタエリスリトール508部(2モル)、無水酢酸812部(8モル)、触媒として酸性粘土10部、およびキシレン100部の混合物を調製し、100℃まで加熱する。固体のジベンタエリスリトールが溶解するまで、この温度を維持する。水/酢酸の共沸混合物を集め、その発生速度が減少すると、この反応混合物に空素を吹き込む。約100~200部の酢酸を加え、水/酢酸/キシレンの共沸混合物をさらに集めつつ、反応を続け

テトライソプロポキシオルトタネート5部と共に調製し、この混合物を、空素バージ下にて、220℃まで加熱する。反応は起こらない。この混合物を、次いで、130℃まで冷却し、酢酸250部を加える。少量のパラトルエンスルホン酸を加え、この混合物を、約200℃で2日間攪拌し、そしてメタノール60部を除去する。この時点で、無水酢酸450部を加え、この混合物を、酢酸/水の共沸混合物がもはや発生しなくなるまで、150℃で攪拌する。この残留物を、濾過助剤で濾過する。この濾液は、ペンタエリスリトールの所望のエステルである。

#### 実施例9

ペンタエリスリトール850部(6.25モル)、ネオヘプタン酸3250部(25モル)、およびテトライソプロポキシオルトタネート10部の混合物を調製し、170℃まで加熱する。水が発生し、蒸留により除去する。水の発生が終わったとき、酸性粘土50部を加えると、さらに水が発生する。反応中に、全体で約250部の水を除去する。この反応混合物を室温まで冷却し、無水酢酸310部を加えて、残りの水酸基をエステル化する。所望のエステルが得られる。

#### 実施例10

ペンタエリスリトール544部(4モル)、Neo 1214酸(エクソン社から入手した市販の酸混合物)820部(4モル)、無水酢酸408部(4モル)、および50部のAmberlyst 15の混合物を調製し、約120℃に加熱する。その時点で、水および酢酸が留出し始める。約150部の水/酢酸を集めた後、反応温度を約2

る。この反応混合物の赤外分析から、遊離の水酸基が僅かであることが示されると、この反応混合物をストリッピングし濾過する。この濾液は、凝固した所望生成物である。

#### 実施例13

ジベンタエリスリトール320部(1.26モル)、ネオヘプタン酸975部(1.25モル)、および25部のAmberlyst 15触媒の混合物を調製し、130℃まで加熱する。この温度では、水の発生はゆるやかであるが、温度が150℃まで上がると、約65%の理論量の水が集められる。200℃まで加熱することにより、最終量の水が除去される。この生成物は、暗く粘稠な液体である。

#### 実施例14

トリベンタエリスリトール372部(1モル)、ネオヘプタン酸910部(7モル)、および90部のAmberlyst 15触媒の混合物を調製し、水を除去しつつ、110℃まで加熱する。この混合物を全体で48時間加熱し、この混合物をストリッピングすることにより、未反応の酸を除去する。この残留物は所望のエステルである。

#### 実施例15

ネオデカン酸1032部(6モル)、トリエチレングリコール450部(3モル)、および60部のAmberlyst 15の混合物を調製し、130℃まで加熱する。水の共沸混合物が発生し、これを集める。この残留物は所望生成物である。

#### 実施例16

ネオデカン酸1032部(6モル)およびジエチレングリコー

ル318部(3モル)の混合物を調製し、20部のAmberlyst 15の存在下にて、130℃まで加熱する。24時間加熱し、約90部の水を除去した後、20部のAmberlyst 15を加えて、反応をさらに24時間行う。理論量の水が得られると、反応を停止する。残留物は所望のエステルである。

#### 実施例17

無水コハク酸200部(2モル)およびエチレングリコール62部(1モル)の混合物を120℃まで加熱すると、この混合物は液体になる。触媒として、酸性粘土5部を加えると、約180℃までの発熱が起こる。イソオクタノール(260部、2モル)を加え、水を除去しつつ、この反応混合物を130℃で維持する。この反応混合物が不透明になると、少量のプロパノールを加え、混合物を100℃で一晩攪拌する。この反応混合物を、次いで、濾過して、痕跡量のオリゴマーを除去する。この濾液は所望のエステルである。

#### 実施例18

無水コハク酸200部(2モル)、エチレングリコール62部(1モル)、およびパラトルエンスルホン酸1部の混合物を調製し、80~90℃に加熱する。この温度にて、反応が始まり、140℃までの発熱が生じる。2,2,4-トリメチルペンタノール160部(2モル)を加えた後、この混合物を130~140℃で15分間攪拌する。すぐに水が発生し、全ての水を除去すると、残留物を所望生成物として回収する。

#### 実施例19

このカルボン酸エステル(1)は、フッ素含有炭化水素に溶解性であり、特に、1,1,1,2-テトラフルオロエタンのようなフルオロヒドロカーボンに溶解性である。この潤滑剤は、広い温度範囲にわたって溶解性であり、特に、低温で溶解性である。1,1,1,2-テトラフルオロエタンのようなフルオロヒドロカーボン中での潤滑剤の低温溶解性は、以下の方法で決定される。この潤滑剤(0.5グラム)を、除去可能な圧力ゲージを備えた厚い壁のガラス容器に入れる。テトラフルオロエタン(4.5グラム)を、冷却した(-40℃)ガラス容器に凝縮させ、内容物を所望温度まで暖め、混合して、この潤滑剤がテトラフルオロエタンに溶解性かどうかを決定する。溶解性なら、分離物および/または沈殿物が観察されるまで、この混合物の温度を低下させる。本発明のカルボン酸エステル潤滑剤のいくつかの例を用いて行われた溶解試験の結果を、以下の表IIに要約する。

表II

| 実施例の生成物<br>を含有する液体 | 溶解性<br>℃(ppt.) |
|--------------------|----------------|
| 6                  | -45            |
| 10                 | -50            |
| 11                 | -40            |
| 12                 | -50            |
| 13                 | -15            |
| 15                 | -30            |

無水マレイン酸294部(3モル)およびエチレングリコール91部(1.5モル)の混合物を調製し、約180℃で加熱する。この時点で激しい発熱が起こり、混合物の温度が約120℃まで上昇する。混合物の温度を約100℃まで低下させて、n-ブチルアルコール222部(3モル)および10部のAmberlyst 15を加える。水が発生し始め、これを集める。50部の水が集まるまで、この反応混合物を120℃で維持する。この残留物を濾過する。この濾液は所望生成物である。

#### 実施例20

トリメチロールプロパン1072部(8モル)、ネオヘプタン酸2080部(16モル)、および50部のAmberlyst 15の混合物を調製し、約130℃まで加熱する。水/酸の共沸混合物が発生し、除去する。約250部の共沸混合物を除去して、アジピン酸584部(4モル)を加え、反応を続けると、留出物450部がさらに生じる。この時点で、この混合物にトリメチロールプロパン65部を加え、さらに水を除去する。この残留物を濾過する。この濾液は所望のエステルである。

式Iにより特徴づけられる有機潤滑剤は、分枝したアルキル基を含有し、一般に、アセチレン性不飽和および芳香族性不飽和を有しない。このような不飽和を含む式Iの化合物のいくつかは、フッ素含有炭化水素に不溶である。本発明の溶解性潤滑剤はまた、この潤滑剤が溶解性である限り、ある程度のオレフィン性不飽和が存在しても良いこと以外は、好ましくは、オレフィン性不飽和を有しない。

|    |     |
|----|-----|
| 16 | 10  |
| 17 | -25 |
| 19 | -10 |

本発明の液状組成物は、主要量のフッ素含有炭化水素、および少量の少なくとも1種の溶解性有機潤滑剤を含有し、この有機潤滑剤は少なくとも1種のカルボン酸エステル(1)を含有する。「主要量」とは、50重量%を超える量(例えば、50.5%、70%、99%など)を意味する。用語「少量」には、50重量%を超えない量(例えば、1%、5%、20%、30%および49.9%まで)が含まれる。1実施態様では、本発明の液状組成物は、約70%~約99%のフッ素含有炭化水素、および約1重量%~約30重量%のこの潤滑剤を含有する。他の実施態様では、本発明の液状組成物は、約5重量%~約20重量%のこの潤滑剤を含有し得る。

本発明の液状組成物は、広い温度範囲にわたって、改良された熱安定性および化学的安定性を有するものとして、特徴づけられる。ハロゲン含有炭化水素冷却剤の性質を改良するのに有用であると知られている他の添加剤は、もしこの液体に溶解性なら、この液体の冷却剤としての特性を改良するために、本発明の液状組成物に含有され得る。しかしながら、鉱油のような炭化水素油は、一般に含有されず、大抵の場合、特に、このフッ素含有炭化水素が他のハロゲンを含有しないとき、本発明の液状組成物から除外される。

本発明の液状組成物は、種々の冷却系にて、冷却剤として特に有用である。この冷却系には、冷却装置、冷凍機および空気調和装置（これには、自動車用の空気調和装置、家庭用の空気調和装置および工業用の空気調和装置が包含される）のような圧縮タイプの系がある。以下の実施例は、本発明の液状組成物を例示している。

**重量部**

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HCFC-134a) | 90 |
| 実施例2の潤滑剤                      | 10 |

### 实施例 B

|                    |    |
|--------------------|----|
| 1.1.2.2-テトラフルオロエタン | 85 |
| 実施例4の潤滑剤           | 15 |

### 實施例 C

HCFC-134a 95

本発明の液状組成物の性能を高めるために、この液状組成物に含有され得る添加剤には、極圧剤および耐摩耗剤、酸化安定性改良剤および熱安定性改良剤、腐食防止剤、粘度指数改良剤、流動点降下剤および／またはフロック点降下剤、清浄剤、分散剤、発泡防止剤、粘度調整剤などが包含される。上で述べたように、このような補助的な添加剤は、本発明の液状組成物に溶解性でなければならない。極圧剤および耐摩耗剤として用いられ得る物質には、リン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸塩、チオリン酸塩（例えば、ジオルガノジチオリン酸亜鉛）、塩素化ワックス、硫化脂肪および硫化オレフィン、有機鉛化合物、脂肪酸、モリブデン錯体、ホウ酸塩、ハロゲンで置換されたリン含有化合物、硫化されたディールスーアルダー付加物、有機スルフィド、有機酸の金属塩などが包含される。立体的に障害のあるフェノール、芳香族アミン、ジチオリン酸塩、亜リン酸塩、スルフィドおよびジチオ酸の金属塩は、酸化安定性改良剤および熱安定性改良剤の有用な例である。腐食防止剤として有用な化合物には、有機酸、有機アミン、有機リン酸塩、有機アルコール、金属スルホン酸塩、有機亜リン酸塩などが包含される。粘度指数改良剤には、ポリオレフィン（例えば、ポリエステルブテン、ポリメタクリレート、ポリアルキルスチレンなど）が包含される。流動点降下剤およびフロック点降下剤には、ポリメタクリレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スクシンアミン酸-オレフィン共重合体、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体など

|              |    |
|--------------|----|
| 実施例 6 の潤滑剤   | 5  |
| <u>実施例 D</u> |    |
| HCFC-134a    | 80 |
| 実施例 1 の生成物   | 20 |
| <u>実施例 E</u> |    |
| HCFC-134a    | 85 |
| 実施例 4 の生成物   | 15 |

本発明は、その好ましい実施態様に関して説明しているものの、それらの種々の変更は、この明細書を読めば、当業者に明らかなことが理解されるべきである。従って、ここで開示の発明は、添付の請求の範囲の範囲内に入るようなこれらの変更を含むべく意図されていることが理解されるべきである。

## 國際調查報告

|  |  |                                 |
|--|--|---------------------------------|
| <b>U. S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE</b><br><b>PCT/US 90/02069</b>   |  |                                 |
| <b>1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (For inventor's classification only, indicate all.)<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC:<br><b>IPC<sup>5</sup>: C 09 K 5/04</b>  |  |                                 |
| <b>2. FILDS SEARCHED</b><br><div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="width: 45%;"> <b>Classification System:</b><br/> <b>IPC<sup>5</sup></b> </div> <div style="width: 45%;"> <b>Classification System:</b><br/> <b>C 09 K</b> </div> </div>  |  |                                 |
| <b>Maximum Documentation Searched *</b><br><b>Documentation Searched other than Maximum Documentation</b><br><b>to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *</b>  |  |                                 |
| <b>3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT:</b>   |  |                                 |
| <b>Category *</b>  | <b>Classes of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages **</b>   | <b>Relevant to Claim No. **</b> |
| X  | <b>Japanese Patent Office and File Supplier</b><br><b>Japs,</b><br><b>&amp; JP, A, 56131548 (NIPPON OIL &amp; FATS</b><br><b>CO. LTD) 15 October 1981</b><br><b>see the whole abstract</b><br><br><b>--</b>  | 1,2,10,15,25                    |
| X  | <b>Japanese Patent Office and File Supplier</b><br><b>Japs,</b><br><b>&amp; JP, A, 60085478 (TEIJIN MEMORETSUKUSU</b><br><b>K.k.) 14 May 1985</b><br><b>see the whole abstract</b><br><br><b>--</b>  | 1,2,8,15,18,<br>25              |
| X  | <b>Japanese Patent Office and File Supplier</b><br><b>Japs,</b><br><b>&amp; JP, A, 61181895 (NIPPON OIL &amp; FATS)</b><br><b>14 August 1986</b><br><b>see the whole abstract</b><br><br><b>--</b>   | 1,2,10                          |
| <b>--</b><br><b>..</b>   |  |                                 |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Several categories of cited documents: "</p> <p>"A" documents defining the general state of the art prior to the invention in the field of the invention</p> <p>"B" prior documents published on or after the international filing date</p> <p>"C" documents which may have priority (priority claims) or which it used to establish the publication date of another claim or other special reason (as indicated)</p> <p>"D" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"E" documents published prior to the international filing date but after the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"F" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but used to understand the contents or to assist understanding the invention</p> <p>"G" documents of particular interest; the claimed invention cannot be understood without reference to documents in this class</p> <p>"H" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be understood by looking at documents and without the disclosure in connection with one or more other such documents, documents forming elements in a system defined in this class</p> <p>"I" documents forming part of the same patent family</p> </div> </div> |  |                                 |
| <b>IV. CERTIFICATION</b>   |  |                                 |
| <b>Date of Actual Filing of the International Search</b><br><br><b>13th July 1990</b>  | <b>Date of Making of the International Search Report</b><br><br><div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: flex-end;"> <div style="width: 40%;"> <b>Signature of Authorizing Officer</b><br/> </div> <div style="width: 50%; text-align: right;"> <b>17. JUL 90</b><br/> <b>M. SOTELO</b> </div> </div> |                                 |
| <b>International Searching Authority</b><br><br><b>INTERNATIONAL PATENT OFFICE</b>   |  |                                 |

| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET) |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category *   | Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages                           | Relevant to Claim No. |
| X  | GB, A, 2216541 (ICI)<br>11 October 1989<br>see page 2, line 33 - page 3, line 28;<br>claims 1,12<br>--          | 1-9,18                |
| Y  | EP, A, 0315069 (DAIKIN IND.)<br>10 May 1989<br>see page 2, lines 1-40; claims 1-3<br>--                         | 1-3,7-8               |
| Y  | US, A, 4758366 (PAREKH)<br>19 July 1988<br>see column 1, line 50 - column 3,<br>line 15; claims 1,3,15<br>----- | 1-3,7-8               |

Form PCT/ISA 210 (extra sheet) (January 1985)

This source lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The numbers are as contained in the European Patent Office (EPO) file in 18/08/89. The European Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family members (1)      | Publication date     |
|--|------------------|--------------------------------|----------------------|
| GB-A- 2216541                          | 11-10-89         | None                           |                      |
| EP-A- 0315069                          | 10-05-89         | JP-A- 1118590<br>US-A- 4923626 | 11-05-89<br>08-05-90 |
| US-A- 4758366                          | 19-07-88         | JP-A- 61211391                 | 19-09-86             |

From 1989/01/01

For more details about this source : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82